

07 MAR 2005

PCT/JP2004/001209

日本国特許庁 05. 2. 2004  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

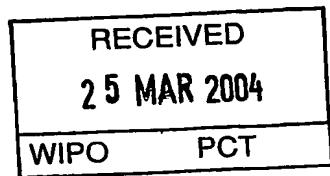
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月 10日

出願番号  
Application Number: 特願 2003-032321

[ST. 10/C]: [JP 2003-032321]

出願人  
Applicant(s): JFEスチール株式会社

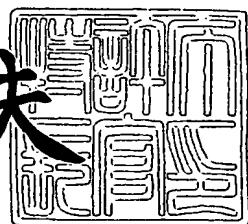


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 11日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 02J00999  
【提出日】 平成15年 2月10日  
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿  
【国際特許分類】 C23C 2/28  
【発明の名称】 めっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板および  
その製造方法  
【請求項の数】 5  
【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目（番地なし） 川崎製鉄  
株式会社 水島製鉄所内  
【氏名】 多田 雅彦  
【発明者】  
【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目（番地なし） 川崎製鉄  
株式会社 水島製鉄所内  
【氏名】 京野 一章  
【特許出願人】  
【識別番号】 000001258  
【氏名又は名称】 川崎製鉄株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100072051  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 杉村 興作  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100059258  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 杉村 曜秀

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0018860

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 めっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 質量%で、C:0.02%超0.25%以下、Si:0.1~2.0%、Mn:0.5~5%およびP:0.05%以下を含有するとともに、Ti:0.2%以下、Nb:0.2%以下およびV:0.2%以下の中から選択した1種または2種以上を含有し、かつ下記(1)式を満足し、残部がFeおよび不可避不純物からなる成分組成を有する素材鋼板の表面に合金化溶融亜鉛めっき層を有し、かつ該合金化溶融亜鉛めっき層と素材鋼板の界面が $0.5\mu\text{m}$ 以下のピッチで10nm以上の深さの微細な凹凸を有することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

記

$$[\text{C}] \leq [\text{Si}] \quad \dots \quad (1)$$

但し、[C]および[Si]はそれぞれ鋼板中のCおよびSiの含有量（質量%）である。

【請求項 2】 前記素材鋼板の成分組成が下記(2)式をさらに満足することを特徴とする請求項1記載のめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

記

$$[\text{Ti}] + [\text{Nb}] + [\text{V}] \geq [\text{P}] \quad \dots \quad (2)$$

但し、[Ti]、[Nb]、[V]および[P]はそれぞれ鋼板中のTi、Nb、VおよびPの含有量（質量%）である。

【請求項 3】 前記合金化溶融亜鉛めっき層は、厚さが $3\sim15\mu\text{m}$ 、Fe含有率が8~13質量%であることを特徴とする請求項1または2に記載のめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項 4】 質量%で、C:0.02%超0.25%以下、Si:0.1~2.0%、Mn:0.5~5%およびP:0.05%以下を含有するとともに、Ti:0.2%以下、Nb:0.2%以下およびV:0.2%以下の中から選択した1種または2種以上を含有し、かつ下記(1)式を満足し、残部がFeおよび不可避不純物からなる成分組成を有する素材鋼板を、鋼中のSiが選択表面酸化されない還元性雰囲気中で再結晶焼鈍した後、溶融

亜鉛めっきを施し、引き続いて20℃／秒以上でかつ下記(3)式を満足する昇温速度で460～600℃の温度範囲に加熱し、この加熱温度で保持する合金化処理を施すことを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

## 記

$$[C] \leq [Si] \quad \dots \quad (1)$$

$$S T \geq 3.25 / [Si] \quad \dots \quad (3)$$

但し、[C]および[Si]はそれぞれ鋼板中のCおよびSiの含有量(質量%)であり、STは昇温速度(℃/秒)である。

**【請求項5】** 前記素材鋼板の成分組成が下記(2)式をさらに満足することを特徴とする請求項4記載のめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

## 記

$$[Ti] + [Nb] + [V] \geq [P] \quad \dots \quad (2)$$

但し、[Ti]、[Nb]、[V]および[P]はそれぞれ鋼板中のTi、Nb、VおよびPの含有量(質量%)である。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、母材(素材鋼板)に対するめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板、特に引張強さが440MPa以上の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、自動車、家電、建材等の分野において素材鋼板に防錆性を付与した表面処理鋼板、中でも安価に製造できかつ塗装後の防錆性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用されている。

**【0003】**

一方、各分野で素材鋼板の高性能化とともに軽量化が推進され、素材鋼板の高

強度化が求められており、防錆性を兼ね備えた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の使用量が増加する傾向にある。

#### 【0004】

しかし、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、一般に、めっき層と素材鋼板の界面が脆弱なため、例えば金型によるプレス成形時にめっき層が剥離しやすく、この剥離しためっき層の一部が金型に付着すると、金型を清掃する工程が必要になりましたり、副試材による接着接合面でめっき層が剥離して所望の接着強度が得られなかったり、あるいは気温が低い時期（冬期）にかかるめっき鋼板を外板として用いた自動車を走行させた場合、石はね等によるチッピングによりめっき層が剥離しやすく、所望の防錆性を維持することができなかったりするという問題があった。

#### 【0005】

一般的に、溶融亜鉛めっき鋼板は、素材鋼板の表面を前処理工程にて脱脂および／または酸洗して洗净するか、あるいは前処理工程を省略して予熱炉内で素材鋼板の表面に付着した油分を燃焼除去した後、弱酸化性あるいは還元性雰囲気中で予熱してから還元性雰囲気中で再結晶焼鈍される。その後、還元性雰囲気中で素材鋼板を、めっきに適した温度まで冷却して大気に触れることなく微量Al（0.1～0.2質量%程度）を添加した溶融亜鉛浴中に浸漬することで製造される。

#### 【0006】

また、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、溶融亜鉛浴中に浸漬した溶融亜鉛めっき鋼板を引き続いて合金化熱処理炉内で熱処理することで製造される。合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層は、FeとZnの相互拡散により形成されるFe-Zn合金相からなる。めっき層の、素材鋼板との界面側部分には、Fe含有率の高いFe-Zn合金相が形成し、めっき層の表層側にいくにしたがってFe含有率の低いFe-Zn合金相が形成される。めっき層の界面側部分に形成されるFe含有率の高いFe-Zn合金相（例えば $\Gamma$ 相や $\Gamma 1$ 相）は硬質で脆いため、過度に厚く形成するとめっき層と素材鋼板の界面の脆弱性を助長することになる。

#### 【0007】

従来より、合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、素材鋼板に対するめっき密着

性を向上させる方法が種々検討されている。例えば、特許文献1では、母材にC:0.006質量%以下の極低炭素のIF鋼(Interstitial Free Steel)を使用した場合に鋼中にSi、P等を適量添加することで、母材の結晶粒界にめっき層中のZnの拡散を促進してめっき皮膜の密着性を向上させる技術が開示されている。しかし、近年の高強度化の要求に応じるためには極低炭素IF鋼では強度不足になり満足する性能を得ることができない。また、高強度化した鋼板(例えば、母材に0.02質量%超えのCを添加)を用いた場合、前記特許文献1に記載の方法では必ずしも満足するめっき皮膜の密着性が得られないという問題があった。

#### 【0008】

また、特許文献2では、母材にC:0.01質量%以下、P:0.020~0.15質量%のP添加鋼を使用した場合に鋼中にSi等を適量添加し、母材表層を細粒化することで、母材の結晶粒界にめっき層中のZnの拡散を促進してめっき皮膜の密着性を向上する技術が開示されている。しかし、近年の高強度化の要求に応じるためにはC:0.01質量%以下にP添加したのみでは強度不足になり満足する性能を得ることができない。また、高強度化した鋼板(例えば、母材に0.02質量%超えのCを添加)を用いた場合、前記特許文献2に記載の方法では必ずしも満足するめっき皮膜の密着性が得られないという問題があった。

#### 【0009】

さらに、特許文献3では、母材にC:0.05~0.25質量%の低炭素鋼を使用し、Si、Alを適量添加した高強度残留オーステナイト鋼の場合に鋼中にTi、Nb等を適量添加して粒界Cを固定することでめっき界面強度を向上させる技術が開示されている。しかし、残留オーステナイト鋼についての技術であり、特許文献3に記載の方法ではその他の残留オーステナイト相を有しない高強度鋼板については必ずしも充分な性能が得られないという問題があった。

#### 【0010】

##### 【特許文献1】

特許第3163986号公報

##### 【特許文献2】

特許第3132406号公報

**【特許文献3】**

特開2001-335908号公報

**【0011】****【発明が解決しようとする課題】**

以上の問題に鑑みて、本発明は、母材（素材鋼板）に対するめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板、特に引張強さが440MPa以上の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

**【0012】****【課題を解決するための手段】**

本発明の要旨は以下のとおりである。

1. 質量%で、C:0.02%超0.25%以下、Si:0.1~2.0%、Mn:0.5~5%およびP:0.05%以下を含有するとともに、Ti:0.2%以下、Nb:0.2%以下およびV:0.2%以下の中から選択した1種または2種以上を含有し、かつ下記(1)式を満足し、残部がFeおよび不可避不純物からなる成分組成を有する素材鋼板の表面に合金化溶融亜鉛めっき層を有し、かつ該合金化溶融亜鉛めっき層と素材鋼板の界面が0.5μm以下のピッチで10nm以上の深さの微細な凹凸を有することを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

記

$$[C] \leq [Si] \dots \quad (1)$$

但し、[C]および[Si]はそれぞれ鋼板中のCおよびSiの含有量（質量%）である。

**【0013】**

2. 前記素材鋼板の成分組成が下記(2)式をさらに満足することを特徴とする上記1記載のめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

記

$$[Ti] + [Nb] + [V] \geq [P] \dots \quad (2)$$

但し、[Ti]、[Nb]、[V]および[P]はそれぞれ鋼板中のTi、Nb、VおよびPの含有量（質量%）である。

**【0014】**

3. 前記合金化溶融亜鉛めっき層は、厚さが3～15μm、Fe含有率が8～13質量%であることを特徴とする上記1または2に記載のめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

#### 【0015】

4. 質量%で、C:0.02%超0.25%以下、Si:0.1～2.0%、Mn:0.5～5%およびP:0.05%以下を含有するとともに、Ti:0.2%以下、Nb:0.2%以下およびV:0.2%以下の中から選択した1種または2種以上を含有し、かつ下記(1)式を満足し、残部がFeおよび不可避不純物からなる成分組成を有する素材鋼板を、鋼中のSiが選択表面酸化されない還元性雰囲気中で再結晶焼鈍した後、溶融亜鉛めっきを施し、引き続いて20℃/秒以上でかつ下記(3)式を満足する昇温速度で460～600℃の温度範囲に加熱し、この加熱温度で保持する合金化処理を施すことを特徴とするめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 記

$$[C] \leq [Si] \quad \dots \quad (1)$$

$$ST \geq 3.25 / [Si] \quad \dots \quad (3)$$

但し、[C]および[Si]はそれぞれ鋼板中のCおよびSiの含有量（質量%）であり、STは昇温速度（℃/秒）である。

#### 【0016】

5. 前記素材鋼板の成分組成が下記(2)式をさらに満足することを特徴とする上記4記載のめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

#### 記

$$[Ti] + [Nb] + [V] \geq [P] \quad \dots \quad (2)$$

但し、[Ti]、[Nb]、[V]および[P]はそれぞれ鋼板中のTi、Nb、VおよびPの含有量（質量%）である。

#### 【0017】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明において、母材（素材鋼板）の鋼中成分を規定するのは以下の理由による。なお、以下の説明において、各元素の含有量は単に%で表すが、全て質量%

を意味する。

#### 【0018】

C : 0.02%超0.25%以下

C含有量を増加させることで容易に鋼の強度を高めることができ、母材の高強度化には必須の元素である。引張強さ：440MPa以上を容易に満足するには、C : 0.02%超が必要である。しかし、C含有量が0.25%よりも多くなると母材の延性、あるいは溶接性が劣化するので、C含有量は0.02%超0.25%以下とする。

#### 【0019】

Si : 0.1~2.0%

Siは、本発明で最も重要な元素である。Siは、鋼の強化元素として知られているが、本発明では、Siを、鋼を強化するだけでなく、特にめっき層と母材の界面強度を著しく向上させることを目的として添加する。なお、Si添加によって界面強度が向上する理由の詳細は不明であるが、固溶Si原子が存在する部分では合金化熱処理時に鋼板結晶粒内でFeとZnの相互拡散反応が抑制されて界面強度が向上するものと考えられる。つまり、結晶粒内における固溶Si原子の有無に応じてめっき層と母材の界面でのFe-Zn合金相の成長に局部的な差が生じることで、界面に微細ピッチの凹凸が形成され、この凹凸の形成が、めっき層と母材の界面強度を著しく向上させる。しかしながら、Si含有量が0.1%未満では、めっきと母材の界面強度の向上効果が十分に得られない。一方、Si含有量が2.0%超えだと、めっきと母材の界面強度の向上効果が飽和するとともに、合金化反応を過度に遅延させるという問題がある。よって、Si含有量は0.1~2.0%とする。

#### 【0020】

さらに、鋼板中のC含有量とSi含有量とが下記（1）式を満足する必要がある。前述のように母材の高強度化を目的としてC含有量を多くした場合、固溶C量が増加し、この固溶Cが、前述のFe、Zn相互拡散反応を局部的に抑制するという固溶Si原子の働きを阻害するためである。よって、Siの働きを発現させるためにSi含有量をC含有量以上にする必要がある。

記

$$[C] \leq [Si] \quad \dots \quad (1)$$

但し、[C] および [Si] はそれぞれ鋼板中の C および Si の含有量（質量%）である。

#### 【0021】

Mn : 0.5~5.0%

Mnは、鋼の強化元素であるとともに、還元性雰囲気中で再結晶焼鈍した時のSiの選択酸化を抑制して、不めっき発生を防止する効果がある。Mn含有量が0.5%未満では強度不足および不めっき発生の原因になる。一方、Mn含有量が5.0%を超えて添加すると、母材の加工性や経済性を損なうので、Mn含有量は0.5~5.0%とする。

#### 【0022】

P : 0.05%以下

Pは、鋼の強化元素であり、鋼を強化する観点から0.01%以上の添加が望ましい。しかし、鋼中の固溶Pは、めっき層と素地鋼板の界面でのFeとZnの相互拡散反応を過度に遅延させてるので、Siを添加しても結晶粒内でのFe-Zn合金相の成長に局部的な差が生じにくくなるという問題があるため、この観点からすればPは極力添加しないことが望ましい。しかし、過度にP含有量を低減するためには鋼中の成分調整段階で新たな脱P工程を必要とし、製造コストの上昇を引き起こすのでP含有量は0.05%以下とする。

#### 【0023】

Ti、NbおよびV : それぞれ0.2%以下

Ti、NbおよびVは、いずれも鋼中のC、Nと結合して微細な析出物を形成し鋼板を高強度化することができる。しかし、Ti、NbおよびVの各成分を0.2%よりも多く添加すると、加工性を阻害するので、Ti、NbおよびVの含有量は、それぞれ0.2%以下とする。

#### 【0024】

また、鋼中にPと同時にTi、NbおよびVの中から選択した1種または2種以上を適量添加すると、固溶Pと結びついて、Fe-(Ti、Nb、V)-Pの微細な析出物を形成し、一部の固溶Pを無害化することができる。その結果、FeとZnの相互拡散反応を過度に遅延させることなく、めっき界面強度を著しく向上させることが

できる。このような効果を発現させるためには、鋼中のP含有量に応じて下記(2)式を満足するTi、NbおよびVを添加することが好ましい。

#### 記

$$[Ti] + [Nb] + [V] \geq [P] \quad \dots \quad (2)$$

但し、[Ti]、[Nb]、[V]および[P]はそれぞれ鋼板中のTi、Nb、VおよびPの含有量(質量%)である。

#### 【0025】

以上述べた素材鋼板中の成分以外のN、Al、Cr、Mo、Cu、Ni、Ca、S、B、Sb、Sn等の不可避成分については、添加の有無に関わらず本発明の効果に何ら寄与するものではないため、必要に応じて鋼中に適宜添加してもよい。

#### 【0026】

以上、鋼板の成分組成について説明したが、本発明ではめっきの母材となる素材鋼板の引張強さは、JIS Z2201に規定された5号試験片を使用し、JIS G3302に規定された引張試験方法で測定して440MPa以上であることが好ましい。自動車、家電、建材等の分野において素材の高強度化、および/または軽量化を満足するには、引張強さ：440MPa以上が必要である。引張強さの上限は特に規定しないが、一般に引張強さが増加すると、例えば全伸びは低下するので、所望の形状にプレス成形することができないという問題がある。よって、部品形状に応じて引張強さは適宜選定することができる。

#### 【0027】

本発明は、以上説明した母材の表面に、合金化溶融亜鉛めっき層(以下、単に「めっき層」という。)を有するが、めっき層と鋼板の界面に微細な凹凸を有することが重要となる。以下、この界面凹凸について説明する。

#### 【0028】

本発明では、めっき層と鋼板の界面が $0.5\mu m$ 以下のピッチで $10 nm$ 以上の深さの微細な凹凸を有することが必要である。

#### 【0029】

めっき層と鋼板の界面に微細凹凸を形成することで、アンカー効果が生じ、この結果、めっき層と鋼板の界面強度を著しく向上させることができる。凹凸ピッ

チは細かいほど、また凹凸深さは深いほど、界面強度を高める点で好ましく、具体的には、 $0.5\mu m$ 以下のピッチで $10 nm$ 以上の深さの微細凹凸にすれば、特に優れためっき密着性を示す。

### 【0030】

界面凹凸は、一般的な方法でめっき層と素材鋼板の界面を走査型電子顕微鏡（SEM）による断面観察あるいは透過型電子顕微鏡（TEM）による断面観察することで、ピッチおよび深さを測定することができる。

### 【0031】

ピッチおよび深さの測定は、図1に示すように、前記断面観察により確認できる界面の凹凸曲線1を用い、この凹凸曲線1において、ある基準長さL（例えば $0.5\mu m$ ）内で、高さが最も低い位置にある谷2と、この谷2の両側でそれぞれ高さが最も高い位置にある2つの山3、4とを見つけ出し、これら2つの山3、4間を長さ方向に測定した直線距離をピッチPとし、前記2つの山3、4のうち低い方の山3と谷2の間を高さ方向に測定した直線距離を深さDとして行うこととする。この測定方法を用い、基準長さL（例えば $0.5\mu m$ ）の中で深さDが $10 nm$ 以上であれば、 $0.5\mu m$ 以下のピッチPで $10 nm$ 以上の深さDの微細な凹凸を有することとなる。

### 【0032】

但し、本発明では、 $10\mu m$ 長さのめっき断面を基準長さL（ $0.5\mu m$ ）ずつ分割して20視野観察し、そのうち、上述の $0.5\mu m$ 以下のピッチPで $10 nm$ 以上の深さDの微細な凹凸を有する視野の数を数える。これを任意のめっき断面について5回行い、全視野数（ $20 \times 5 = 100$ ）に対する前記微細な凹凸を有する視野数の百分率を、微細な凹凸の占める割合とし、この割合が10%以上である場合を、めっき層と鋼板の界面が $0.5\mu m$ 以下のピッチPで $10 nm$ 以上の深さDの微細な凹凸があるものと定義する。

### 【0033】

次に、合金化溶融亜鉛めっき層について説明する。めっき層の厚さおよび組成については、通常用いられる一般的な条件でかまわないので、特に規定はしないが、以下に示す条件が推奨される。

### 【0034】

合金化溶融亜鉛めっき層の厚さ：3～15 $\mu$ m

合金化溶融亜鉛めっき層の厚さは、3～15 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。めっき層の厚さが3 $\mu$ m未満では、防錆性が充分得られないおそれがあり、また、めっき層の厚さが15 $\mu$ mよりも厚くしても、防錆性のそれ以上の向上効果は期待できず、加工性や経済性を損なうおそれがあるからである。

### 【0035】

なお、合金化溶融亜鉛めっき層の厚さを調整する方法は特に限定するものではないが、例えば、めっき直後のガスワイピングのガス圧、ワイピングノズル／鋼板間距離等によりめっき層の厚さを調整すればよい。

### 【0036】

めっき層中のFe含有率：8～13%

めっき層中のFe含有率は8～13%とすることが好ましい。めっき層中のFe含有率が8%未満では、前述したFe-Zn合金相が充分生成されず、めっき表層に軟質な $\gamma$ -Zn相が残存するので、加工性、接着性に支障をきたす場合があるからである。一方、めっき層中のFe含有率が13%超えでは、めっき層と鋼板の界面に硬質で脆いFe-Zn合金相（例えば $\Gamma$ 相や $\Gamma$ 1相）が過度に厚く形成し、めっき層と鋼板の界面の脆弱性を助長するため好ましくないからである。

### 【0037】

ここで言う「めっき層中のFe含有率」とは、全めっき層質量に対するめっき層中のFe質量の比率であり、平均Fe含有率のことである。めっき層中のFe含有率を測定する方法は、例えば、合金化溶融亜鉛めっき層をインヒビター入りの塩酸で溶解させ、ICP（Inductively Coupled Plasma）発光分光分析法で測定すればよい。

### 【0038】

めっき層中のFe含有率を8～13質量%に調整する方法は特に限定するものではないが、一般的に合金加熱処理炉内での板温や在炉時間等により調整される。在炉時間は、生産性の観点から短い方が好ましく、具体的には5～30秒程度が好適である。また、板温は、在炉時間との関係で選択されるが、具体的には460～600

℃が好適である。但し、高温（例えば520超～600℃）で合金化熱処理を行った場合、めっき層と鋼板の界面に硬質で脆いFe-Zn合金相（例えば $\Gamma$ 相や $\Gamma$ 1相）が過度に厚く形成しやすくなるので、かかる場合には板温を520℃以下と低く設定することが好ましい。

#### 【0039】

以上説明した、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、上述した組成を有する素材鋼板を母材として、これを、鋼中のSiが選択表面酸化されない還元性雰囲気で再結晶焼鈍した後、溶融亜鉛めっき処理を施して、めっき層の厚さを好適には3～15 $\mu$ mに調整し、引き続いて20℃／秒以上でかつ下記(3)式を満足する昇温速度で460～600℃の温度範囲に加熱し、この加熱温度で保持する合金化処理を施して、めっき層中のFe含有率を好適には8～13%に調整することにより製造することができる。

#### 記

$$S\ T \geq 3.25 / [Si] \quad \dots \quad (3)$$

但し、S Tは昇温速度（℃／秒）であり、[Si]は鋼板中のSiの含有量（質量%）である。

#### 【0040】

以下に上記した各製造条件の限定理由について詳細に説明する。

前述のように、溶融亜鉛めっき鋼板は、還元雰囲気中で好適には750～900℃程度の温度で再結晶焼鈍を行い、鋼板表面のスケールを還元した後めっき処理を行う。

#### 【0041】

しかし、Siは、Feにとって還元雰囲気中でも選択酸化される場合があり、表面に濃化して酸化物を形成することがある。これら酸化物はめっき処理時の濡れ性を低下させて、不めっきを生じさせるので還元性雰囲気中にて素材鋼板表面でSiの選択酸化を抑制する必要がある。また、前述のように固溶Siはめっき層と鋼板の界面強度を著しく向上させる元素であるが、酸化物の状態ではその効果を発現することはできないので、還元性雰囲気中にて素材鋼板表面でSiの選択表面酸化を抑制する必要がある。

**【0042】**

ここで、鋼中のSiが選択表面酸化されない状態とは、換言すれば、上記の通りめっき濡れ性を低下させて不めっきを生じさせない状態のことを意味する。

**【0043】**

本発明のように、Siを添加した素材鋼板を、鋼中のSiが選択表面酸化されないように還元性雰囲気中で再結晶焼鈍するための方法としては、特に限定するものではないが、例えば、弱酸化性雰囲気中で予備加熱処理あるいは加熱昇温処理を行ってから還元性雰囲気中で再結晶焼鈍を行う方法がある。かかる方法では、弱酸化性雰囲気中で鋼板表面を積極的に酸化させて薄い鉄スケールを生成し、次いで還元性雰囲気中で再結晶焼鈍して鋼板表面の鉄スケールを鉄に還元することで鋼板表面でのSiの選択表面酸化を抑制することができる。

**【0044】**

弱酸化性雰囲気は、不めっきが発生しない状態であれば問題なく、例えば酸素：0.01～0.5vol%、露点：−20～+20℃を含み、残部が窒素からなり、温度：300～500℃の雰囲気が好適である。また、還元性雰囲気は、水素：3～20vol%を含み、残部が窒素からなり、温度：750～900℃の雰囲気が好適である。

また、設備的に弱酸化性雰囲気中の予備加熱処理あるいは加熱昇温処理を行うことができない場合には、還元性雰囲気中で800～900℃の比較的高温の一次加熱処理を行った後、酸洗あるいは研削等の処理により表面酸化物（スケール）を除去し、次いで、上記の還元性雰囲気中で800℃未満の比較的低温の二次加熱処理を行った後、大気に触れることなくめっき処理を行うことで、素材鋼板表面でのSiの選択表面酸化を抑制することができる。

**【0045】**

溶融亜鉛めっき処理を行った後は、めっき付着量の調整を行い、引き続き行われる合金化処理を行う温度までの昇温するのであるが、このときの昇温速度は、20℃／s以上と速く設定する必要がある。前記昇温速度が20℃／秒未満だと、低温域での滞留時間が長くなつて結晶粒内でのFe-Zn合金相の成長が全体的に遅くなり、合金相が均一に成長するようになるため、鋼中にSiを添加してもFe-Zn合金相の成長に局部的な差が生じなくなり、めっき層と鋼板の界面に微細な凹凸を

形成することができなくなりからである。

#### 【0046】

さらに、昇温速度は、下記(3)式も満足する必要がある。Si含有量が少ないと、昇温速度を20°C／秒以上としても不充分な場合があるからである。前述のように、めっき層と鋼板の界面に微細な凹凸を形成するには、鋼中にSiを添加することが有効な手段であるが、昇温速度によっては界面に微細な凹凸を形成することができないという問題があった。鋭意検討した結果、界面に微細な凹凸を、上述のように凹凸(0.5μm以下のピッチで10nm以上の深さ)の占める割合が10%以上となるように形成させるためには、図2に示す範囲、すなわち、下記(3)式を満たす範囲に昇温速度と鋼中のSi含有量を制御することが必要であることが分かった。

#### 記

$$ST \geq 3.25 / [Si] \quad \dots \quad (3)$$

但し、STは昇温速度(°C／秒)であり、[Si]は鋼板中のSiの含有量(質量%)である。

#### 【0047】

合金化処理温度は460～600°Cとする必要がある。合金化処理温度が460°C未満だと、溶融亜鉛めっき層中に素材鋼板のFeを拡散させて、所定組成のZn-Fe合金化溶融めっき層にするには、長時間の合金化処理を余儀なくされ、鋼板速度を極端に遅くするあるいは長大な合金化処理炉が必要になり、その結果、生産性の低下あるいは設備費の高騰が生じるからである。また、合金化処理温度が600°Cよりも高くなると、めっき層と鋼板の界面に硬質で脆いFe-Zn合金相(例えばΓ相やΓ1相)が過度に厚く形成しやすくなり、めっき層と鋼板の界面が脆弱になるからである。

#### 【0048】

本発明では、上述した製造条件を満足することを必須とし、上述した以外の製造条件について特に限定はしないが、参考までに下記に好適例を示す。

まず、母材(素材鋼板)は、上述の化学組成を満足するものであればよく、熱間圧延後、冷間圧延後、あるいは特殊熱処理後の鋼板のいずれでもよい。

溶融亜鉛めっき処理では従来から行われている方法に従えばよく、例えばめっき浴温は450～500℃程度、めっき浴浸漬時の素材鋼板の温度はほぼめっき浴温に等しくし、めっき浴中のAl濃度は0.12～0.15質量%とすると好適である。但し、鋼中成分によっては上記めっき条件を変更する必要があるが、めっき条件の違いは本発明の効果に何ら寄与するものではなく、特に限定するものではない。

#### 【0049】

上述したところは、この発明の実施形態の一例を示したにすぎず、請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

#### 【0050】

##### 【実施例】

表1に示す化学組成の鋼塊を1250℃に加熱して熱間圧延を行い、表面の黒皮を除去して厚さ：2.0mmの熱延鋼板とした。次いで圧下率：50%の冷間圧延を行って厚さ：1.0mmの冷延鋼板とし、露点：-30℃の3%水素を含有する窒素雰囲気中の加熱炉内で830℃の一次加熱処理を行い、幅：70mm、長さ：180mmに切り出して素材鋼板とした。素材鋼板を5%塩酸に10秒間浸漬して酸洗した後、ラボめっきシミュレータで再結晶焼鈍とめっきを行った。再結晶焼鈍条件およびめっき条件は以下の通りである。

#### 【0051】

【表1】

鋼 No.	鋼組成(質量%) 残部はFeと不可避不純物						Ti+Nb+V (質量%)	3.25/Si	引張強さ (MPa)	備考
	C	Si	Mn	P	Ti	Nb				
A	0.025	0.13	2	0.03	0.02	0.01	0.01	25	450	実施例
B	0.08	0.1	0.5	0.01	0.02	0.01	—	33	610	
C	0.08	0.25	2	0.01	0.02	0.06	—	13	620	
D	0.08	0.2	2.6	0.015	0.02	0.05	—	16	1015	
E	0.075	0.6	2	0.01	—	0.03	—	5	785	
F	0.08	0.2	2	0.01	0.02	—	—	16	640	
G	0.08	0.6	1.95	0.01	0.01	0.01	—	5	680	
H	0.15	0.8	2.6	0.012	0.01	0.01	—	4	850	
I	0.1	0.3	2	0.015	—	0.02	0.02	11	815	
J	0.08	0.25	1.6	0.03	—	0.025	0.03	13	650	
K	0.16	0.2	0.8	0.01	0.01	0.01	—	16	590	
L	0.25	0.3	0.8	0.012	0.02	0.03	—	11	1190	
M	0.04	0.16	3	0.04	0.02	0.03	0.01	20	805	
N	0.003	0.1	0.28	0.02	0.02	0.01	—	33	330	比較例
O	0.002	0.02	0.09	0.014	0.02	0.01	—	163	280	
P	0.15	0.1	1.2	0.012	0.01	—	—	33	590	
Q	0.15	0.02	1.2	0.012	0.02	0.01	0.01	163	605	
R	0.05	0.02	0.8	0.008	0.02	0.05	—	163	560	
S	0.018	0.04	0.18	0.01	0.02	0.01	—	81	290	
T	0.01	0.1	1	0.075	0.02	0.05	—	33	450	
U	0.004	0.03	0.14	0.021	0.01	0.01	—	108	340	
V	0.08	0.07	2	0.01	0.02	0.01	—	46	630	
W	0.002	0.1	0.1	0.01	0.01	0.01	—	33	275	
X	0.002	0.1	0.3	0.035	0.02	0.01	0.02	33	340	
Y	0.12	0.02	1.5	0.015	0.02	0.01	—	163	690	
Z	0.08	0.05	1.5	0.03	0.02	0.03	—	65	785	

【0052】

&lt;再結晶焼鈍&gt;

雰囲気：5%水素+窒素（露点：-35°C）

温度：750°C

保持時間：20秒間

### 【0053】

＜めっき条件＞

浴組成：Zn+0.14質量%Al (Fe飽和)

浴温：460°C

めっき時の板温：460°C

めっき時間：1秒間

### 【0054】

得られた溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層中にAl:0.2~0.5質量%、Fe:0.5~2質量%を含有するものであった。

### 【0055】

そして、上記溶融亜鉛めっき処理の後に通電加熱炉内にて大気中で合金化処理を施した。

### 【0056】

尚、合金化処理温度に加熱する際の昇温速度、並びに合金化処理温度及び保持時間、得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の、めっき層の厚さ、めっき層中のFe含有率、及びめっき層と素材鋼板の界面に形成される微細凹凸の存在割合については表2に示す。また、得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき密着性の評価方法を以下に示すとともに評価結果を表2に併記する。

### 【0057】

＜めっき層の厚さ＞

得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の断面を光学顕微鏡で観察（倍率：400倍）し、任意3点のめっき層の厚さを測定し、それらの平均値をめっき層の厚さ（ $\mu\text{m}$ ）とした。

### 【0058】

＜めっき層中のFe含有率＞

得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層を、インヒビター入りの塩酸で

溶解させ、ICP発光分光分析法でめっき層中のZnとFeを定量分析し、(Zn+Fe)質量に対するFe質量の百分率をめっき層中のFe含有率(%)とした。

#### 【0059】

##### <界面微細凹凸割合>

得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板におけるめっき層と鋼板の界面を、SEM(TEMも併用)を用い、前記めっき鋼板の任意の断面内で $10\mu\text{m}$ の長さにわたって5視野観察し、全観察断面に対する微細な凹凸( $0.5\mu\text{m}$ 以下のピッチで $10\text{nm}$ 以上の深さ)の占める割合を界面微細凹凸割合(%)とした。

#### 【0060】

##### (めっき密着性1の評価)

得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板から、幅:25mm、長さ:80mmの試験片を2枚切り出し、防錆油:550KH(パーカー興産製)に浸漬した後、24時間立て掛けて大気中で放置したものを供試材とした。供試材5は、接着される表面部分に接着剤6を塗布した後、図3に示すように重なり部の長さXが20mmになるよう重ね合わせる。接着剤6はE-56(サンライズMSI製)を使用し、スペーザー7( $\phi 0.15\text{mm}$ のSUS304製ワイヤー)を使用して接着剤厚さを試験片毎で一定に保つように設定した。そして、重ね合わせた状態の供試材5は、乾燥炉で170℃の熱処理を20分間実施した後、オートグラフ(島津製作所製)で矢印8の方向に引張り試験を実施し、引張剪断強度および剥離形態を測定し、下記の基準に従って評価した。なお、引張剪断強度は、同じ鋼成分とサイズを有する冷延鋼板(非めっき材)を用いて、上記と同様にして接着した供試材を基準材として作製し、上記引張り試験を実施し、測定した基準材の強度に対する比率(%)で評価した。

#### 【0061】

##### <引張剪断強度の評価基準>

◎:特に良好(基準材の強度対比:90%超)

○:良好(基準材の強度対比:80%超、90%以下)

△:やや不良(基準材の強度対比:60%超、80%以下)

×:不良(基準材の強度対比:60%以下)

### 【0062】

<剥離形態の評価基準>

◎：良好（接着剤内凝集剥離）

△：やや不良（めっき層／鋼板界面の一部で剥離）

×：不良（めっき層／鋼板界面全面で剥離）

### 【0063】

尚、剥離形態の評価基準において、めっき層／鋼板界面の剥離は、めっき層と鋼板の界面で剥離することを意味するが、剥離形態によっては均一にめっき層と鋼板の界面で剥離しない場合もあるので、めっき層と鋼板の界面からめっき層側あるいは鋼板側に  $2 \mu\text{m}$  以下の範囲内で剥離した場合もめっき層／鋼板界面で剥離したものとする。

### 【0064】

(めっき密着性2の評価)

得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板から、幅：20mm、長さ：180mmの試験片を切り出し、エッジのバリを落として防錆油：550KH（パーカー興産製）に浸漬した後、24時間立て掛けで大気中で放置したものを供試材とした。供試材9は、図4に示すような凹状金型10に設置し、半径5mmの半円柱の先端部をもつ凸状金型11で供試材9を押込んだ状態で、矢印12の方向に引抜くことによって、曲げ・曲げ戻し加工を加える試験を実施した。なお、両金型10、11の表面は、試験毎に#1200の研磨紙で研磨および付着異物の清掃を実施した。凸状金型11の押込み荷重Wは8kNとし、供試材9の引抜き速度は20mm/secとした。試験後供試材9を弱脱脂した後、凸状金型11との摺動部にセロハンテープ（ニチバン製、幅：24mm）を貼り付け、剥がした時にセロハンテープに付着したZn量を蛍光X線によりカウント数として測定し、下記の基準に応じて評価した。

### 【0065】

<めっき密着性2の評価基準>

◎：特に良好（カウント数：25以下）

○：良好（カウント数：25超え50以下）

△：やや不良（カウント数：50超え150以下）

× : 不良 (カウント数: 150超え)

【0066】

【表2】

供試材 No.	鋼No.	合金化処理条件			合金化溶融亜鉛めっき鋼板		評価結果			備考
					めっき層		界面微細凹 凸割合 (%)	めつき密着性 1		
		昇温速度 (°C/s)	合金化温度 (°C)	保持時間 (s)	厚さ (μm)	Fe含有率 (mass %)		引張剪断 強度	剥離形態	
1	A	30	520	15	6	10.5	60	○	○	実施例
2	B	35	480	12	7	9.5	50	○	○	
3	C	25	490	10	3	10.5	55	○	○	
4	C	25	490	15	7	9.9	50	○	○	
5	C	25	490	25	6	12.8	70	○	○	
6	C	25	520	25	14	11.0	65	○	○	
7	D	25	500	15	9	11.6	50	○	○	
8	E	25	520	17	8	10.4	50	○	○	
9	F	25	490	15	11	11.2	60	○	○	
10	G	25	500	20	6	10.9	50	○	○	
11	H	25	520	15	6	9.9	45	○	○	
12	I	25	460	8	4	8.9	15	○	○	
13	J	25	490	20	7	10.6	50	○	○	
14	K	25	460	30	7	11.2	60	○	○	
15	L	25	480	20	8	11.1	55	○	○	
16	M	25	560	5	6	9.2	25	○	○	
17	N	10	520	8	9	10.0	8	△	△	比較例
18	O	35	530	5	5	9.6	0	△	△	
19	P	15	490	12	6	10.0	7	△	×	
20	Q	25	490	8	6	9.0	0	△	△	
21	R	25	490	7	7	8.2	0	△	△	
22	S	25	500	15	6	12.4	3	×	×	
23	T	25	480	18	7	11.2	8	×	△	
24	U	25	510	8	9	10.4	0	×	×	
25	V	25	500	9	8	9.9	6	△	△	
26	W	25	490	15	7	10.3	9	△	○	
27	X	25	520	7	10	9.5	5	△	△	
28	Y	25	480	15	8	10.5	0	×	×	
29	Z	25	470	18	9	11.1	2	△	△	
30	A	20	520	20	6	12.5	9	○	○	

### 【0067】

表2から分かるように、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、従来鋼板（比較例）に比べ著しくめっき層と鋼板の界面強度が上昇し、めっき密着性が改善していることが分かる。一方、比較例は、本発明で規定した鋼板の成分組成範囲を満足していないか、あるいは、合金化処理時の昇温速度が本発明の範囲を満たさないので、めっき層と鋼板の界面の微細な凹凸の占める割合が10%に満たない結果、めっき密着性が劣っている。

### 【0068】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、母材（素材鋼板）に対するめっき密着性が優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板、特に引張強さ：440MPa以上の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の提供が可能になり、かかるめっき鋼板は、加工時のめっき層の剥離という問題が生じにくく、加工後の外観が良好で、かつ充分な防錆性を維持することができるため、自動車、家電、建材等の種々の分野において広く適用することができる。

また、本発明の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を用いれば、あらゆる形状の部品に対して高強度化や軽量化を達成することができるという産業上極めて有用な効果をもたらすことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、めっき層と鋼板の界面に形成される微細な凹凸を説明する図である。

【図2】 鋼板中Si含有量（質量%）と合金化処理時の昇温速度とが、めっき層と鋼板の界面における微細凹凸形成に及ぼす影響を示すグラフである。

【図3】 めっき密着性1を評価するための引張試験に用いる供試材の概要を示す図である。

【図4】 めっき密着性2を評価するための試験（曲げ一曲げ戻し加工試験）の概要を示す図である。

#### 【符号の説明】

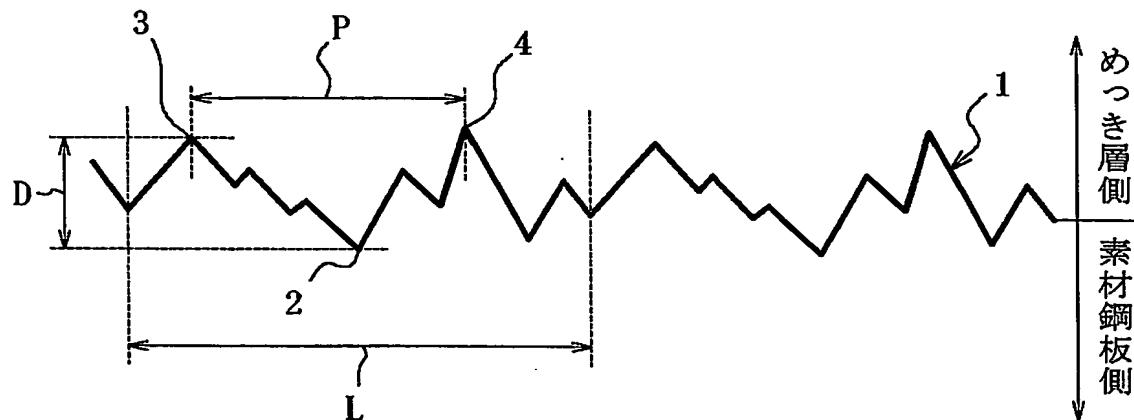
1 凹凸曲線

- 2 谷
- 3、4 山
- 5、9 供試材
- 6 接着剤
- 7 スペーサー
- 8 矢印
- 9 凹状金型
- 10 凸状金型
- 11 引抜き方向
- 12 矢印

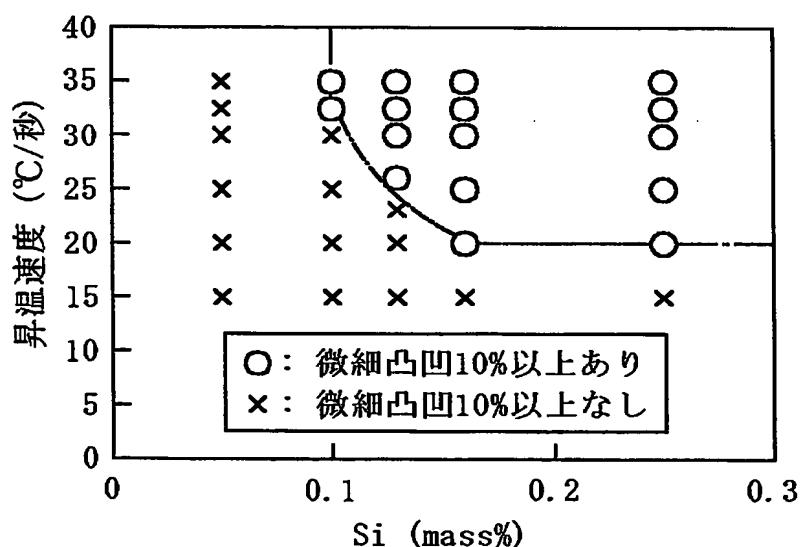
【書類名】

図面

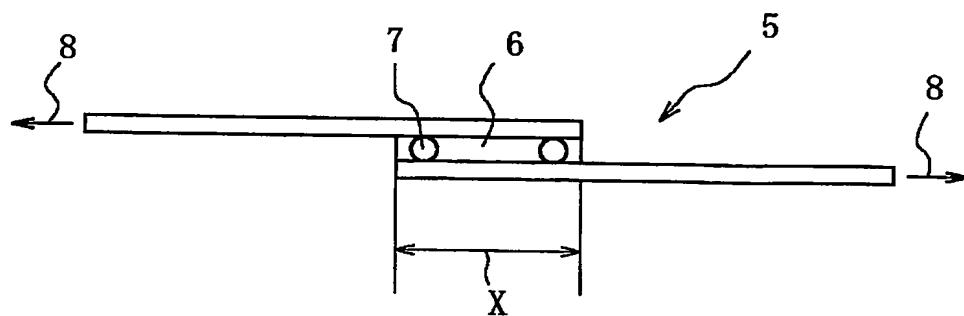
【図1】



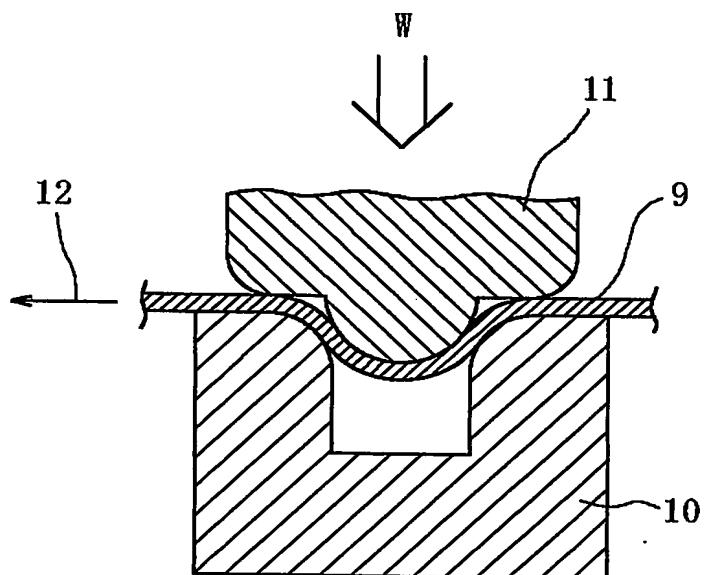
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 母材（素材鋼板）に対するめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、質量%で、C:0.02%超0.25%以下、Si:0.1~2.0%、Mn:0.5~5%およびP:0.05%以下を含有とともに、Ti:0.2%以下、Nb:0.2%以下およびV:0.2%以下の中から選択した1種または2種以上を含有し、かつ  $[C] \leq [Si]$  を満足し、残部がFeおよび不可避不純物からなる成分組成を有する素材鋼板の表面に合金化溶融亜鉛めっき層を有し、かつ該合金化溶融亜鉛めっき層と素材鋼板の界面が $0.5\mu m$ 以下のピッチPで10nm以上の深さDの微細な凹凸を有することを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2003-032321

## 出願人履歴情報

識別番号 [000001258]

1. 変更年月日 1990年 8月 13日

[変更理由] 新規登録

住所 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号  
氏名 川崎製鉄株式会社

2. 変更年月日 2003年 4月 1日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住所 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号  
氏名 JFEスチール株式会社